

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-091657

(43)Date of publication of application : 22.04.1988

(51)Int.Cl.

G03C 5/24
G03C 5/30
G03C 7/30

(21)Application number : 61-237765

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.1986

(72)Inventor : NAKAJIMA ATSUYA
ABE AKIRA
ISHIKAWA TAKATOSHI
UEDA SHINJI

(54) PROCESSING OF SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow a sensitive material to maintain stable photographic performance even when the amount of the material developed per unit time is considerably changed, by using a first development replenisher contg. a developing agent and a second development replenisher contg. a preservative but not practically contg. a developing agent as development replenishers to be supplied to a developing bath.

CONSTITUTION: When an exposed silver halide photographic sensitive material is continuously developed, a first development replenisher contg. a developing agent and a second development replenisher contg. a preservative but not practically contg. a developing agent are used as development replenishers to be supplied to a developing bath. The first replenisher is used as an aq. soln. of 9.5W12.5pH contg. 0.1W30g/l, preferably 2.0W25g/l developing agent. The second replenisher is kept at a prescribed pH by adding a pH buffer such as an alkali metal carbonate, borate or phosphate. Thus, a change in the performance of the developing soln. due to a change in the compsn is reduced and stable photographic performance is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-91657

⑤Int.Cl. G 03 C	5/24 5/30 7/30	識別記号	厅内整理番号 6906-2H 6906-2H Z-7915-2H	⑪公開 昭和63年(1988)4月22日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全19頁)
--------------------	----------------------	------	---	--

⑬発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

⑫特願 昭61-237765
 ⑬出願 昭61(1986)10月6日

⑭発明者 中島 淳哉	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
⑭発明者 安倍 章	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
⑭発明者 石川 隆利	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
⑭発明者 上田 伸二	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
⑮出願人 富士写真フィルム株式会社	神奈川県南足柄市中沼210番地
⑯代理人 弁理士 中村 稔	外5名

明細書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

2. 特許請求の範囲

露光すみのハロゲン化銀写真感光材料を連続的に現像するにあたり、現像処理浴に補充する現像補充液として、現像主薬を含有する現像第1補充液及び保恒剤を含有し実質的に現像主薬を含有しない現像第2補充液を用いて該感光材料を現像することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀感光材料の処理方法に関する。詳しくは、現像液組成の変動に伴う性能変化を減少させ、安定した写真性能が得られる処理方法に関するものである。

(従来の技術)

一般に、ハロゲン化銀感光材料の処理には現像工程が含まれる。黑白感光材料の場合は、感光したハロゲン化銀から銀像を形成する黑白現像液が使用され、カラー感光材料の場合は、銀像と共に、色像を形成する発色現像液が使用されている。又、ポジ像が得られる反転処理では、黑白およびカラー感光材料のいずれも黑白現像でネガ像を形成させた後、それぞれ、黑白および発色現像液で処理される。

黑白現像液および発色現像液は、感光したハロゲン化銀を金属銀に還元するための還元剤として現像主薬を必須成分として含有し、前者には、ボリヒドロキシベンゼン誘導体、アミノフェノール

誘導体、あるいは、1-フェニル-3-ピラゾリドン誘導体などが使用され、後者には、その酸化体がカブラーと反応して色素を生成するp-フェニレンジアミン誘導体、p-アミノフェノール誘導体などが使用される。さらに現像液は、現像活性を高めるためのアルカリ剤、現像主薬の空気酸化を防止するための保恒剤、画像の識別力を高めるためのカブリ防止剤、硬水使用時の沈殿防止や金属塩による酸化を防止するためのキレート剤、現像や発色を促進する促進剤などを含有している。

一般に、ある量の現像液で、ハロゲン化銀感光材料の処理を継続すると現像液の活性が低下し、得られる写真特性が変化する。すなわち、求める好ましい写真特性を維持することが困難となるのである。

この変化の原因は、現像に伴う現像主薬の消費、現像に伴う感光材料からの溶出物と生成物の蓄積、時間経過に伴う熱と空気酸化による現像主薬や保恒剤の酸化、および水の蒸発による濃縮によってもたらされる。従ってこれらの変化を防止し、安

定した写真特性を維持するために「補充」という操作が一般に行なわれている。すなわち、「補充液」と呼ばれる現像液に類似の組成からなる液を、感光材料の処理量に応じて現像処理浴に添加し、前述の変化を修正しようとするものである。一般に消費されて減少する成分である現像主薬及び保恒剤の不足分を補い、逆に蓄積し、現像を抑制する成分であるハロゲンイオンを、元の濃度に戻すために、補充液中の該濃度を現像液のそれより低くしている。又、その他の成分も、好ましい濃度を維持するように、補充液中の濃度を設定している。

このような補充液を用い、感光材料の現像処理を一定の速度で継続している場合には、現像槽中の現像液成分の割合が一定に保たれて、処理した感光材料として一定の写真性能を有するものが得られるが、現実にはプロセスの停止時間によって現像槽中の現像主薬に酸化劣化等の変化が生じ、現像液の組成が変動するので、安定した写真性能が得られるようにするのは困難であった。

これらの問題を解決するために、種々の改善が提案されて来た。特開昭46-5436号公報には、現像液のハロゲン化物濃度と現像主薬濃度をモニターし、必要に応じて現像主薬を含有し、かつハロゲンイオン濃度の異なる二種の補充液を使い分ける方法が開示されている。しかし、この方法は、成分濃度をモニターしなければならず、自動装置化すれば高価となり、又、二種の補充液共、経時に伴い性能が劣化するので、使い切る前に廃却せざるを得なくなる場合がある。又、特開昭49-68725号公報には、少なくとも二種の安定な溶液濃厚物から調製される補充液を補充する方法が開示されている。この方法は、現像主薬含有パートと、アルカリあるいはハロゲン化物含有パートに分離しておき、使用直前に一定比率で混合し、補充液とするもので完成された補充液状態での経時劣化がない点は優れるが、前述の単位時間当たりの処理される感光材料の量、あるいは停止時間の変動によって引起される液組成の変動と写真性能の変動を修正することはできない。

特開昭51-83528号公報には、2台の現像機の処理量の多い現像機からのオーバーフロー液を、他の現像機に流入させる方法が開示されているが、該方法を行うには、1台の現像機では不可能であり、オーバーフロー液の成分の変動に写真性能が左右されるという欠点を有する。

(発明が解決しようとする問題点)

従って、本発明は単位時間当たり現像処理量が大幅に変動しても安定した写真性能を維持できるハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

上記問題点は、特定の2種類の現像補充液を用いると効率的に解決できるとの知見に基づいて本発明はなされたのである。

すなわち、本発明は、露光すみのハロゲン化銀写真感光材料を連続的に現像するにあたり、現像処理浴に補充する現像補充液として、現像主薬を含有する現像第1補充液及び保恒剤を含有し実質的に現像主薬を含有しない現像第2補充液を用い

て該感光材料を現像することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供する。

本発明で用いる現像第1補充液には、現像主薬を必須成分として含有する。具体的には、黑白現像液の場合には、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノスルホネート等のジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ビラゾリドン等の3-ビラゾリドン類又はN-メチル-p-アミノフェノール等のアミノフェノール類等の公知の黑白現像薬の1種または2種以上の混合物を含有する。又、カラー写真現像液の場合には、アミノフェノール系化合物やp-フェニレンジアミン系化合物などの芳香族第一級アミン系発色現像主薬を含有する。この際、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例として3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシルエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチ

ル-N-β-メトキシエチルアニリンおよびこれらの硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩、テトラフェニルホウ酸塩、p-(イオクチル)ベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。これらのジアミン類は遊離状態よりも塩の方が一般に安定であり、好ましく使用される。

アミノフェノール系誘導体としては例えば、o-アミノフェノール、p-アミノフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、2-アミノ-3-メチルフェノール、2-オキシ-3-アミノ-1,4-ジメチルベンゼンなどが含まれる。

この他し、F. A. メソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」、フォーカル・プレス社(1966年)(L.F.A. Mason, "Photographic Processing Chemistry", Focal Press)の226~229頁、米国特許第2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号等に記載のものを用いてもよい。必要に応じて2種以上の発色現像主薬を組み合わせて用いること

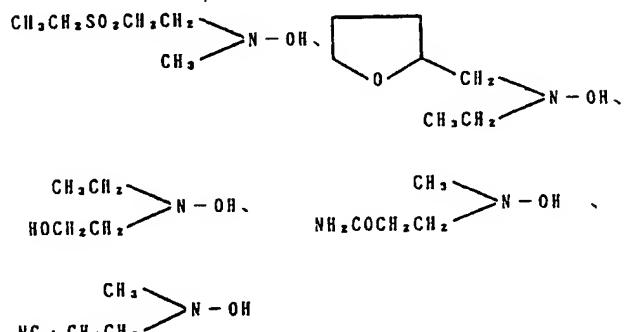
もできる。

本発明で用いる現像第1補充液(以下、第1補充液という。)は、上記現像主薬を0.1~3.0g/L、好ましくは2.0~2.5g/L含有し、pH 9.5~12.5の水溶液として用いるのがよい。さらに、第1補充液には、種々の化合物を添加することができる。

例えば、従来から保恒剤として用いられているヒドロキシルアミン類の1種又は2種以上の混合物を併用することが、カラー現像液の安定性を向上する上で好ましい。具体的には次のものが例示される。このうち、N,N-ジアルキルヒドロキシアミンのアルキル基はヒドロキシ基、低級アルコキシ基で置換されていてもよい。

H₂NOH、CH₃NHOH、CH₃CH₂NHOH、(CH₃)₂NOH、
(CH₃CH₂)₂NOH、(CH₃OCH₂CH₂)₂NOH、

(HOCH₂CH₂)₂NOH、CH₃>N-OH、
CH₃CH₂>N-OH、



上記ヒドロキシアミン類は、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸等の各種酸と塩を形成していてよい。好ましいヒドロキシルアミン類はN,N-ジアルキル置換体であり、このアルキル基は更に置換されていてもよい。

これらのヒドロキシアミン類は、第1補充液1L当たり0.01g~2.0g、好ましくは0.1g~1.0gより好ましくは1g~8g用いるのがよい。又、保恒剤として亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カ

リウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫酸付加物を含有することが好ましい。これらの添加量は0g～20g／kg好ましくは0g～5g/kgであり、カラー現像液の安定性が保たれるならば、少ない方が好ましい。

その他保恒剤としては米国特許第3615503号及び英国特許第1306176号記載のヒドロキシアセトン類、特開昭52-143020号及び同53-89425号記載のα-アミノカルボニル化合物、特開昭57-44148号及び同57-53749号等に記載の各種金属類、特開昭52-102727号記載の各種糖類、同52-27638号記載のヒドロキサム酸類、同59-160141号記載のα, α'-ジカルボニル化合物、同59-180588号記載のサリチル酸類、同54-3532号記載のアルカノールアミン類、同56-94349号記載のポリ(アルキレンイミン)類、同56-75647号記載のグルコン酸誘導体等を必要に

応じて添加することができる。これらの保恒剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。

その他、本発明における第1補充液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤；ハロゲン化物；ジエチレングリコールのような有機溶剤；色素形成カプラー；競争カプラー；ナトリウムボロンハイドライドのような造核剤；1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像薬；粘性付与剤；エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、N-ヒドロキシメチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸および、特開昭58-195845号記載の化合物などに代表されるアミノボリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1'-ジホスホン酸、リサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)No 18170(1979年5月)記載の有機ホスホン酸、アミノトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラ

メチレンホスホン酸などのアミノホスホン酸、特開昭52-102726号、同53-42730号、同54-121127号、同55-4024号、同55-4025号、同55-126241号、同55-65955号、同55-65956号、およびリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)No 18170号(1979年5月)記載のホスホノカルボン酸などのキレート剤を含有することができる。

又、現像促進剤として、各種化合物を添加できる。例えば、米国特許第2,648,604号、特公昭44-9503号、米国特許第3,171,247号で代表される各種のビリミジウム化合物やその他のカチオニック化合物、フェノサフランのようなカチオン性色素、硝酸タリウムや硝酸カリウムの如き中性塩、特公昭44-9304号、米国特許第2,533,990号、同2,531,832号、同2,950,970号、同2,577,127号記載のポリエチレングリコールやその誘導体、ポリチオエーテル類などのノニオン性化合物、米国特許第3,201,242号記載のチオエ

ーテル系化合物、その他特開昭58-156934号、同60-220344号記載の化合物、ベンジルアルコールなどをあげることができる。このうち、ベンジルアルコールは現像促進には好ましいが、調液の容易性と公害負荷の観点からは添加しない方がよい。

さらに、有機カブリ防止剤として、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンの如き、含窒素ヘテロ環化合物、及び、1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール、2-メルカブトベンズイミダゾール、2-メルカブトベンゾチアゾール、2-メルカブト-5-メチルメルカブト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-メルカブト-4-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、3

-メルカブト-5-メチル-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの如き、メルカブト置換ヘテロ環化合物、さらに、チオサリチル酸の如きメルカブト置換の芳香族化合物を添加することができる。

本発明で用いる第1補充液は、上記化合物のうち、特に、保恒剤を0.5～1.0g/l、有機溶剤を0～1.5g/l、補助現像薬を0～1.0g/l、キレート剤を0.1～5g/l含有させてもよい。さらに、現像第2補充液の成分であるハロゲンイオン放出化合物を0～ 2×10^{-2} モル/l、場合により 2×10^{-2} モル/l～ 4×10^{-2} モル/l含有させることができる。

本発明で用いる現像第2補充液（以下、第2補充液という。）は、保恒剤を含有し、かつ現像主薬を実質的に含有しない水溶液である。ここで現像主薬を実質的に含有しないとは、現像活性を有しない程度を意味し、好ましくは全く含有しないのがよい。

上記保恒剤としては、第1補充液の項で説明し

尚、第1、第2補充液で用いる水としては、水道水を用いることもできるが、タンクに貯留する場合に、バクテリアやカビが増殖し、沈殿を生成する場合があるので、これらの問題を生じない水、つまり蒸留水、カチオン交換樹脂及び／又はアニオン交換樹脂を用いたイオン交換水、活性炭などの吸着剤で溶解成分を除去した水などを用いるのが好ましい。又、使用する水に紫外線殺菌をしておくのも好ましい。

本発明では、上記第1及び第2補充液を用いて、感光材料を間欠的に処理する。また、この処理では通常単位時間当たりの処理量の変動を伴う現像処理浴中の現像主薬の消費、酸化劣化により消失を第1補充液で補充し、処理浴中の保恒剤の変化を第2補充液を添加して防止する。具体的には、休止時間と現像主薬、保恒剤の酸化劣化及び現像処理量と現像主薬の消費量との関係を感光材料のそれぞれについてあらかじめ求めておくとともに、該関係に基づいて第1補充液を補充した場合に必要な保恒剤の補充量との関係についてもあらかじ

たのと同じ保恒剤を使用できる。具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンのような各種アルカノールアミン類、無置換またはN,N-ジ低級アルキル置換ヒドロキシアミン、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウムなどの亜硫酸塩、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウムなどの重亜硫酸塩など第1補充液で記載したその他各種の1種または2種以上の混合物があげられる。第2補充液としては、保恒剤を0.1～1.0g/l、好ましくは0.5～5g/l含有したpH3～10好ましくはpH5～8の水溶液を用いるのがよい。

本発明で用いる第2補充液には、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩などのpH緩衝剤を添加して、液のpHを上記範囲に保持させるのがよい。さらに、第2補充液には、第1補充液に用いるキレート剤、各種のpH緩衝剤を使用し所望のpHを維持するのがよい。さらに第2補充液には後述の水洗または安定化処理に使用される防バイ、防菌剤を添加することができる。

め求めておき、これらの関係に基づいて、第1補充液及び第2補充液を自動的に現像処理浴に補充する。

上記方法により現像処理を行うのが好ましいが、現像処理浴中の現像主薬及び保恒剤の濃度を測定し、それに基づいて第1及び第2補充液の補充量を決めることもできる。尚、定常運転中は第1補充液のみを用い、現像工程が停止した場合にのみ、停止時間の長さに基づいて第2補充液の量を調整し、第1補充液とともに現像処理浴に添加するのがよい。ここで、“定常”および“停止”とは単位時間当たりの処理量がある一定値以上または以下のいい、タンク容量に依存して決められる。

本発明の処理方法においては、上記現像処理に焼き、通常の漂白処理、定着処理もしくは漂白定着処理、水洗及び／又は安定化処理、乾燥処理が行われる。これらの工程を次に示す。

漂白、定着、漂白定着処理

カラー現像後のハロゲン化銀カラー感光材料には通常漂白処理を行う。漂白処理は、定着処理と

同時に行なわれてもよいし（漂白定着）、個別に行なわれてもよい。漂白剤としては、例えば鉄

(Ⅲ)、コバルト(Ⅲ)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアノ化物、重クロム酸塩、鉄(Ⅲ)またはコバルト(Ⅲ)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸、シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、メチルイミノジ酢酸、1,3-プロピレンジアミンテトラ酢酸、グリコールエーテルジアミンテトラ酢酸、などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。

これらのうち、フェリシアノ化カリウム、アミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩、過硫酸塩は特に有用である。

又、アミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩は、独

立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

又、漂白液や漂白定着液には必要に応じて各種促進剤を併用しても良い。例えば、臭素イオン、沃素イオンの他、米国特許第3,706,561号、特公昭45-8506号、同49-26586号、特開昭53-32735号、同53-36233号及び同53-37016号明細書に示されるようなチオ尿素系化合物、あるいは特開昭53-124424号、同53-95631号、同53-57831号、同53-32736号、同53-65732号、同54-52534号及び米国特許第3,893,858号明細書等に示されるようなチオール系化合物、あるいは特開昭49-59644号、同50-140129号、同53-28426号、同53-141623号、同53-104232号、同54-35727号明細書等に記載のヘテロ環化合物、あるいは、特開昭52-20832号、同55-25064号、及び同55-26506号明細書等に記載のチオエーテル系化合物、ある

いは、特開昭48-84440号明細書記載の四级アミン類あるいは、特開昭49-42349号明細書記載のチオカルバモイル類等の化合物を使用しても良い。

定着剤としては、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物等をあげる事ができるが、チオ硫酸塩の場合が一般に使用されている。漂白定着液や定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

又、定着液には、アルデヒド化合物、アルミニウム塩などの硬膜剤を添加することもできる。

黑白感光材料の処理においては現像の後、必要に応じて、停止浴などの処理を経て、定着処理される。定着液の組成は前述と同様のものである。

水洗、安定化処理

本発明で現像処理されたハロゲン化銀カラー写真感光材料は、定着又は漂白定着等の脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。

水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例

えばカブラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレビジョン・エンジニアズ (Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers) 第64巻、P. 248-253 (1955年5月号) に記載の方法で、もとめることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、この様な問題の解決策として、特願昭61-131632号に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を、極めて効果的に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載

のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防歯剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防歯技術」、日本防菌防歯学会編「防菌防歯剤事典」、に記載の殺菌剤を用いることもできる。

上記処理における水洗水のpHは、4-9であり好ましくは、5-8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15-45℃で20秒-10分、好ましくは25-40℃で30秒-5分の範囲が選択される。

更に、本発明では、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。この様な安定化処理においては、特開昭57-8543号、58-14834号、59-184343号、60-220345号、60-238832号、60-239784号、60-239749号、61-4054号、61-118749号等に記

材料に使用することもできる。又、黑白感光材料としては、X-レイ感光材料（間接X-レイ用、直接X-レイ用）、リス型感光材料、黑白印画、黑白ネガフィルム、あるいはオート・ポジ感光材料等を代表例として挙げることができる。

[発明の効果]

本発明によれば、処理される感光材料の種類、量、単位時間当たりの処理量、移動時間と休止時間等の処理状態が変動しても、現像液の組成が適切に保持されることから、安定した好ましい写真特性を維持することが可能となる。又、この目的で使用する第2液は極めて安定であるため、その効果は、変動する事なく、液の管理も不要であり、本発明により現像液の特性維持のための管理を不要とすることが可能となる。

尚、本発明の方法により、感光材料の写真性能を維持できる理由は十分説明されていないが、処理される感光材料の量が少くなり現像処理プロセスの停止時間が長くなる場合、現像槽中の現像主薬が空気酸化により劣化し、現像能力が低下する

確の公知の方法は、すべて用いることができる。特に、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ビスマス化合物、アンモニウム化合物等を含有する安定浴が、好ましく用いられる。

又、前記水洗処理に統いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴をあげることができる。

処理対象

本発明の処理方法は、種々のカラー感光材料及び黑白感光材料に適用できる。例えば、カラー感光材料としては、一般用若しくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用若しくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーべーバー、カラーポジフィルム及びカラー反転ベーバー等を代表例として挙げができる。本発明は又、リサーチ・ディスクロージャー17123(1978年7月)等に記載の3色カブラー混合を利用した黑白感光

が、これよりも早く保恒剤が酸化されてしまうので、その後現像処理を継続した場合に、現像主薬の酸化を防止するという保恒剤の作用が低下し現像主薬の酸化が一層促進されるので、現像主薬を含有する現像補充液とは別に、現像処理浴中の保恒剤の量を維持するための第2の補充液を用いることにより、上記のすぐれた効果が得られるものと推定される。

次に実施例により本発明を説明する。

実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に表1に示す層構成の多層カラー印画紙を作成した。塗布液は下記の様にして調製した。

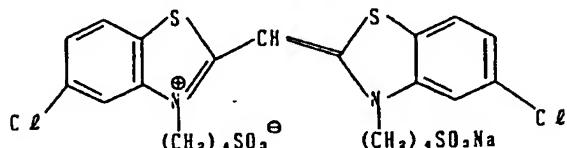
第一層塗布液調製

イエローカブラー(a)19.1g及び色像安定剤(b)4.4gに酢酸エチル27.2mLおよび溶媒(c)7.9mLを加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8mLを含む10%ゼラチン水溶液18.5mLに乳化分散させた。一方塩基化銀乳剤(臭化銀1モル%、Ag 70g/kg含有)

に下記に示す青感性増感色素を塩臭化銀1モル当たり 5.0×10^{-4} モル加え青感性乳剤としたものを90g調製した。乳化分散物と乳剤とを混合溶解し、表1の組成となる様にゼラチン濃度を調節し、第1層塗布液を調製した。第2層～第7層用塗布液も第1層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-S-トリアジンナトリウム塩を用いた。

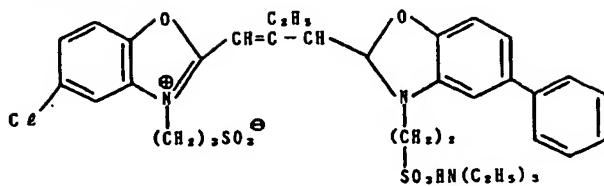
各乳剤の分光増感剤として次のものを用いた。

青感性乳剤層

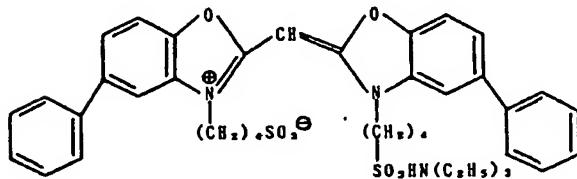


(ハロゲン化銀1モル当たり 5.0×10^{-4} モル添加)

緑感性乳剤層

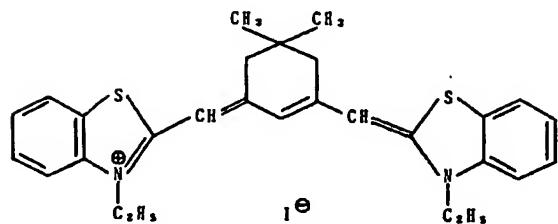


(ハロゲン化銀1モル当たり 4.0×10^{-4} モル添加)



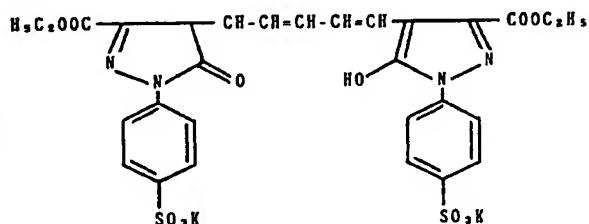
(ハロゲン化銀1モル当たり 7.0×10^{-5} モル添加)

赤感性乳剤層



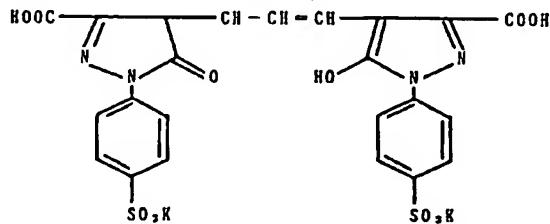
(ハロゲン化銀1モル当たり 1.0×10^{-4} モル添加)

赤感性乳剤層



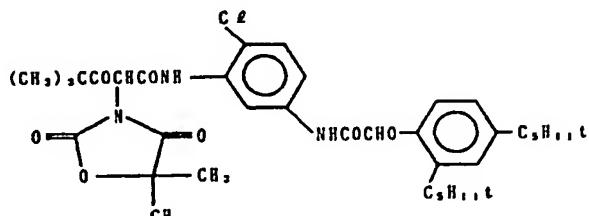
各乳剤層のイラジエーション防止染料として次の染料を用いた。

緑感性乳剤層

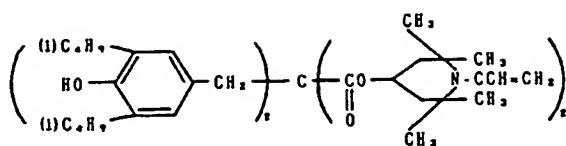


カブラーなど本実施例に用いた化合物の構造式は下記の通りである。

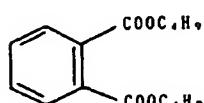
(a) イエローカブラー



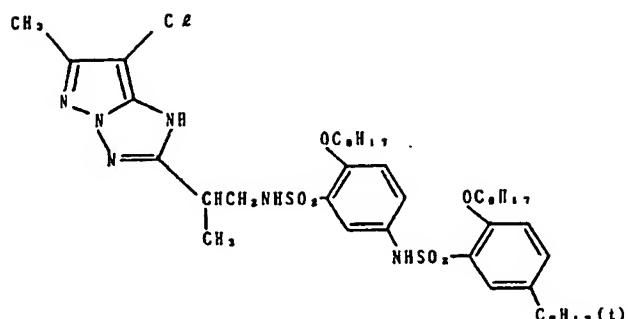
(b) 色像安定剤



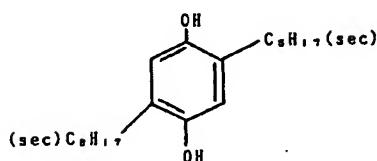
(c) 溶媒



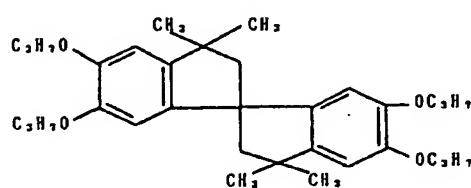
(e) マゼンタカブラー



(d)



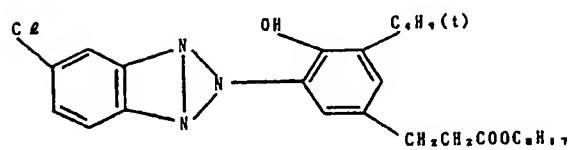
(f) 色像安定剤



(g) 溶媒

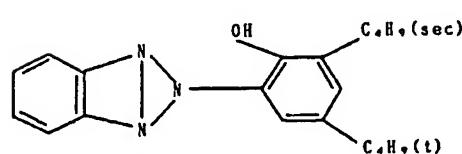
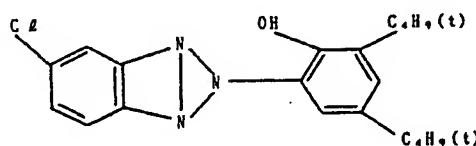


の 2 : 1 混合物 (重量比)

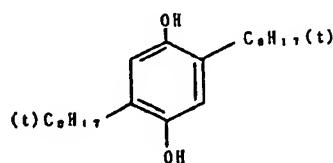


の 1 : 5 : 3 混合物 (モル比)

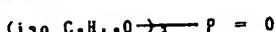
(h) 紫外線吸収剤



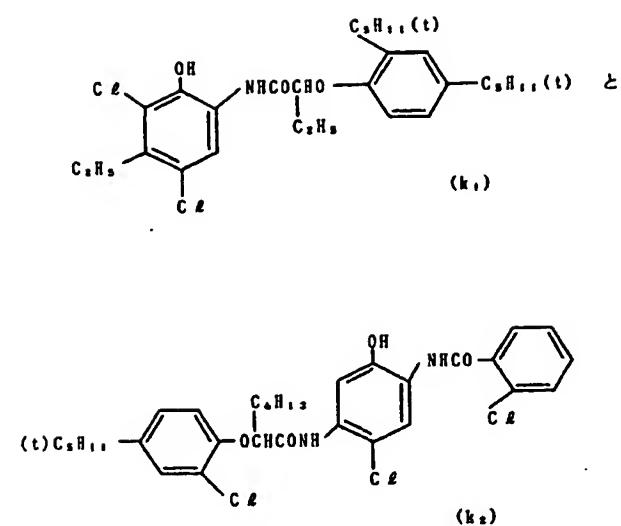
(i) 混色防止剤



(j) 溶媒

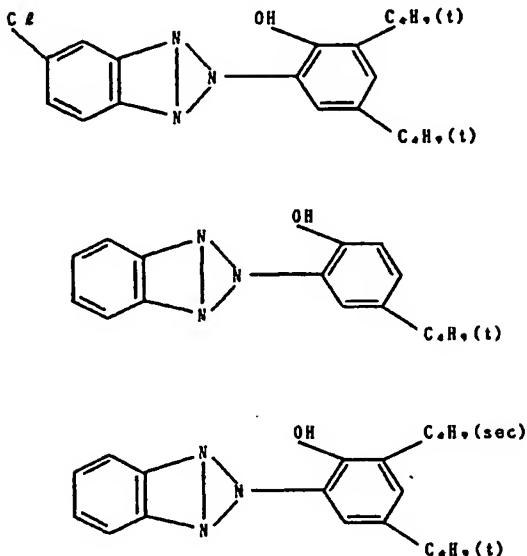


(k) シアンカブラー



の 1 : 1 混合物 (モル比)

(l) 色像安定剤



の 1 : 3 : 3 混合物 (モル比)

例 溶媒

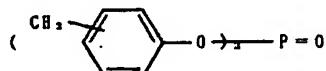


表 1

層	主な組成	使用量
第7層 (保護層)	ゼラチン ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	1.33 g / m ² 0.17 g / m ²
第6層 (紫外線吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤 (h) 溶媒 (j)	0.54 g / m ² 0.21 g / m ² 0.09 cc / m ²
第5層 (赤感色)	塩臭化銀乳剤 (臭化銀1モル%) 銀: ゼラチン シアンカブラー (k) 色像安定剤 (l) 溶媒 (m)	0.26 g / m ² 0.98 g / m ² 0.38 g / m ² 0.17 g / m ² 0.23 cc / m ²
第4層 (紫外線吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤 (h) 混色防止剤 (i) 溶媒 (j)	1.60 g / m ² 0.62 g / m ² 0.05 g / m ² 0.26 cc / m ²
第3層 (緑感層)	塩臭化銀乳剤 (臭化銀1モル%) 銀: ゼラチン マゼンタカブラー (e) 色像安定剤 (f) 溶媒 (g)	0.16 g / m ² 1.80 g / m ² 0.34 g / m ² 0.20 g / m ² 0.68 cc / m ²
第2層 (混色防止層)	ゼラチン 混色防止剤 (d)	0.99 g / m ² 0.08 g / m ²
第1層 (青感層)	塩臭化銀乳剤 (臭化銀1モル%) 銀: ゼラチン イエローカブラー (a) 色像安定剤 (b) 溶媒 (c)	0.30 g / m ² 1.86 g / m ² 0.82 g / m ² 0.19 g / m ² 0.34 cc / m ²
支持体	ポリエチレンラミネート紙 (第1層側のポリエチレンに白色顔料(TiO ₂)と青味染料(群青)を含む)	

このようにして作製したカラー印画紙を8.25cm幅に裁断した後、フジカラーロールプリンター8C-6910を用いて像様露光し、自動現像機により下記の処理を行なった。尚処理温度は全て35℃であり、現像処理浴に母液を入れた後、第1、第2補充液を用いて現像を行なった。

工程	処理時間	タンク容量	補充量(1kg当り)
発色現像	45秒	10ℓ	表5
漂白定着	45秒	10ℓ	100mℓ
リヌス①	20秒	5ℓ	—
リヌス②	20秒	5ℓ	—
リヌス③	20秒	5ℓ	250mℓ

上記水洗工程においてリヌス工程はリヌス③→②→①への3タンク向流方式とした。

次に各処理液の組成を示す。

ボリ(エチレンイミン) (50%水溶液)	3.0g	3.0g
水を加えて	1000mℓ	1000mℓ
KOHにて	pH10.25	pH10.80
発色現像第2補充液		
エチレントリアミン五酢酸	0.1g	
亜硫酸ナトリウム	9.0g	
ヒドロキシルアミン・硫酸塩	30.0g	
螢光増白剤	6.0g	
水を加えて	1000mℓ	
KOHにて	pH8.0	
漂白定着液		
水	400mℓ	400mℓ
チオ硫酸アンモニウム (70%)	150mℓ	300mℓ
亜硫酸ナトリウム	12g	30g
エチレンジアミン四酢酸 鉄(Ⅳ)アンモニウム	10g	20g
1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ) アンモニウム	40g	80g
エチレンジアミン四酢酸	5g	10g
水を加えて	1000mℓ	1000mℓ

発色現像液	母液	第1補充液
水	800mℓ	800mℓ
1-ヒドロキシエチリデン-1 1-ジホスホン酸 (60%溶液)	1.5mℓ	1.5mℓ
塩化リチウム	1.0g	1.0g
エチレントリアミン五酢酸	1g	1g
4,5-ジヒドロキシ- m-ベンゼンジスルホン酸	1.0g	1.5g
亜硫酸ナトリウム	0.5g	1.0g
臭化カリウム	0.1g	0.09g
塩化ナトリウム	1.5g	—
アデニン	30mg	30mg
炭酸カリウム	40g	40g
N-エチル-N-((β-メタノスルホン アミドエチル)-3- メチル-4-アミノ アニリン硫酸塩	4.5g	11.0g
ヒドロキシルアミン・ 硫酸塩	3.0g	4.0g
螢光増白剤(住友化学 Whitex 4)	1.0g	2.0g

pH	6.6	6.3
リヌス液		

発色現像希釈水と同じ

処理液の温度調節のため、循環を12時間行なった後12時間運転し、12時間休止することをくり返した。1日当たりのカラー印画紙の処理量は表2に示した通りであり、12時間の温度調節中に極力均等になるように処理した。全処理日数を表2に示す。本実施例において、第2補充液の量は、比較例No.3とNo.4の処理終了時の亜硫酸ナトリウムの分析値に基づいて決定した。

処理開始時及び各処理の終了時に、250CMSのウェッジ露光を与えた前記カラー感光材料を処理した後、温度測定した結果も表2に示す。表中の濃度測定結果は、いずれも新液で処理を開始したときの特性値に対する差で示しており、数値が0から離れる程変化が大きく写真性変化が大きい事を示している。

D_{min}は最低濃度を示し、相対感度及び階調は以

下のようにして求めた。

相対感度：新液処理の試料において最低濃度から0.3濃度増加する露光量を求め、各処理試料について、この露光量における濃度と最低濃度との差を相対感度とした。

階調：上記露光量における濃度値と、その露光量に対数値で1.5となる露光量を加えた点の濃度値との差を階調とした。

表 2

実験番号	処理		発色現像液補充量(ml/d)		Dmax変化			相対感度			階調変化			
	数量(ml/日)	期間(日)	第1補充液	第2補充液	B	G	R	B	G	R	B	G	R	
比較例	1	30	30	150	—	+0.01	0	0	+0.01	+0.01	0	+0.01	+0.02	0
	2	30	30	150	—	+0.04	+0.01	+0.01	-0.03	-0.04	-0.04	+0.08	+0.10	+0.11
	3	30	30	165	—	+0.02	+0.01	0	+0.03	+0.04	+0.04	+0.05	+0.06	+0.07
	4	30	30	180	—	+0.01	0	0	+0.08	+0.10	+0.11	+0.03	+0.03	+0.02
本発明	5	30	30	150	5	+0.01	0	0	+0.01	0	0	+0.01	0	0
	6	30	30	165	2.5	+0.01	0	0	+0.02	+0.01	+0.01	-0.01	0	-0.01

表-2によれば、1日の処理量が多い場合には、スタートの写真性能をキープし変動が少ないが(No.4)、処理量が少なくなるとステインが上昇し、更に感度低下及び硬調化という問題を生じる(No.2)ことがわかる。これに対し、補充量を増加すると、ステインは減少するが、感度が高くなったり、又、階調変化も補正しきれないので好ましい方法とは言えない(No.3、4)。これに対し、本発明の第2補充液を用いる方法は、少量処理においても写真性能の変化がほとんど無く、良好な品質を得ることができる。

実施例2

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラーカラーフィルム試料を作製した。

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀を含むゼラチン層

第2層：中間層

2,5-ジマー-オクチルハイドロキノンの乳化分散物を含むゼラチン層

カブラーEX-4 ··· 銀1モルに対して
0.02モル

カブラーEX-2 ··· 銀1モルに対して
0.0016モル

第5層：中間層

第2層と同じ

第6層：低感度緑感乳剤層

単分散沃奥化銀乳剤(沃化銀：4モル%) ···
銀塗布量 1.2 g / m²

増感色素III ··· 銀1モルに対して
 3×10^{-5} モル

増感色素IV ··· 銀1モルに対して
 1×10^{-5} モル

カブラーEX-5 ··· 銀1モルに対して
0.05モル

カブラーEX-6 ··· 銀1モルに対して
0.008モル

カブラーEX-3 ··· 銀1モルに対して
0.0015モル

第3層：低感度赤感乳剤層

沃奥化銀乳剤(沃化銀：5モル%) ··· 銀塗布量
1.6 g / m²

増感色素I ··· 銀1モルに対して
 6×10^{-5} モル

増感色素II ··· 銀1モルに対して
 1.5×10^{-5} モル

カブラーEX-1 ··· 銀1モルに対して
0.04モル

カブラーEX-2 ··· 銀1モルに対して
0.003モル

カブラーEX-3 ··· 銀1モルに対して
0.0006モル

第4層：高感度赤感乳剤層

沃奥化銀乳剤(沃化銀：10モル%) ··· 銀塗布量
1.4 g / m²

増感色素I ··· 銀1モルに対して
 3×10^{-5} モル

増感色素II ··· 銀1モルに対して
 1.2×10^{-5} モル

第7層：高感度緑感乳剤層

沃奥化銀乳剤(沃化銀：10モル%) ··· 銀塗布量
1.3 g / m²

増感色素III ··· 銀1モルに対して
 2.5×10^{-5} モル

増感色素IV ··· 銀1モルに対して
 0.8×10^{-5} モル

カブラーEX-7 ··· 銀1モルに対して
0.017モル

カブラーEX-6 ··· 銀1モルに対して
0.003モル

カブラーEX-8 ··· 銀1モルに対して
0.003モル

第8層：イエローフィルター層
ゼラチン水溶液中に黄色コロイド銀と2,5-ジマー-オクチルハイドロキノンの乳化分散物とを含むゼラチン層

第9層：低感度青感乳剤層
沃奥化銀乳剤(沃化銀：6モル%) ··· 銀塗布量
0.7 g / m²

カブラー EX - 9 . . . 銀 1 モルに対して
0.25 モル
カブラー EX - 3 . . . 銀 1 モルに対して
0.015 モル

第 10 層：高感度膏感乳剤層

沃臭化銀(沃化銀：6モル%) . . . 銀塗布量
0.6 g / m²
カブラー EX - 9 . . . 銀 1 モルに対して
0.06 モル

第 11 層：第 1 保護層

沃臭化銀(沃化銀 1 モル%、平均粒径 0.07 μ)
. . . 銀塗布量 0.5 g
紫外線吸収剤 UV - 1 の乳化分散物を含むゼラチン層

第 12 層：第 2 保護層

トリメチルメタアクリレート粒子(直径 1.5 μ)を含むゼラチン層を塗布。

各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤 H - 1 や界面活性剤を添加した。

尚、試料を作製するのに使用した化合物は次の

通りである。

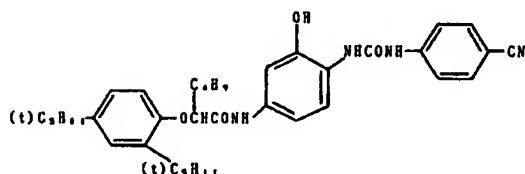
増感色素 I : アンヒドロ - 5, 5' - ジクロロ - 3, 3' - ジ - (τ-スルホプロピル) - 9 - エチル - チアカルボシアニンヒドロキサイド・ビリジニウム塩

増感色素 II : アンヒドロ - 9 - エチル - 3, 3' - ジ - (τ-スルホプロピル) - 4, 5, 4' - 5' - ジベンゾチアカルボシアニンヒドロキサイド・トリエチルアミン塩

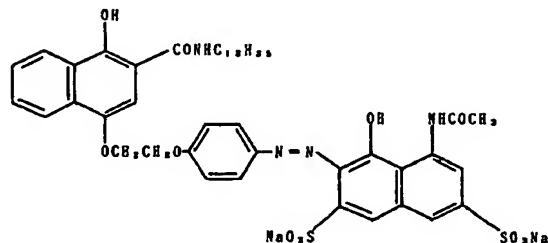
増感色素 III : アンヒドロ - 9 - エチル - 5, 5' - ジクロロ - 3, 3' - ジ - (τ-スルホプロピル) オキシカルボシアニン・ナトリウム塩

増感色素 IV : アンヒドロ - 5, 6, 5', 6' - テトラクロロ - 1, 1' - ジエチル - 3, 3' - ジ - {β - [β - (τ-スルホプロピル) エトキシ] エチル} イミダゾロカルボシアニンヒドロキサイドナトリウム塩

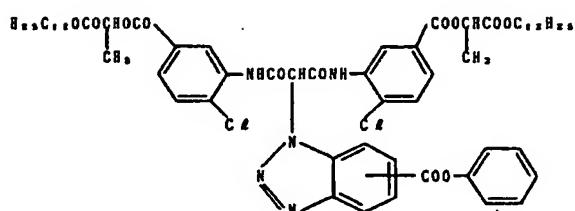
EX - 1



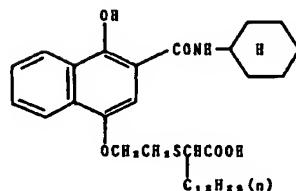
EX - 2



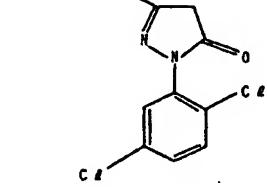
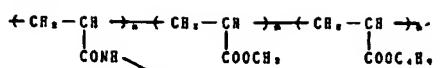
EX - 3



EX - 4

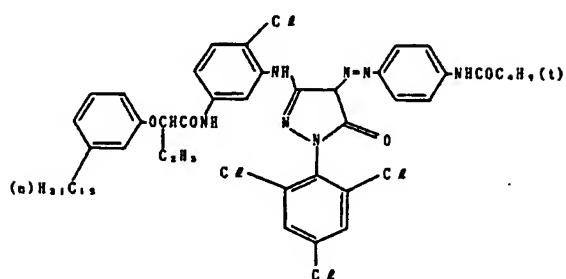


EX-5

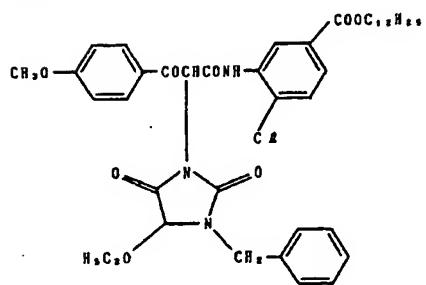


(n / m + m' = 1 m / m' = 1 (wt 比)
(分子量 約 40,000)

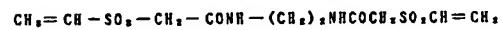
EX-6



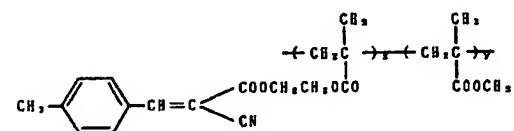
EX-9



H-1

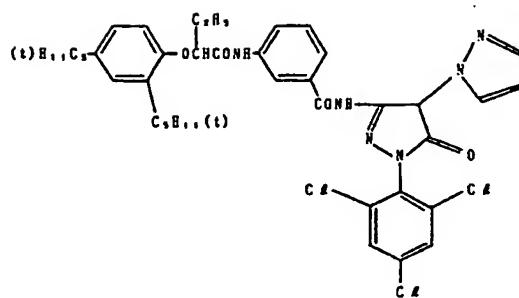


UV-1

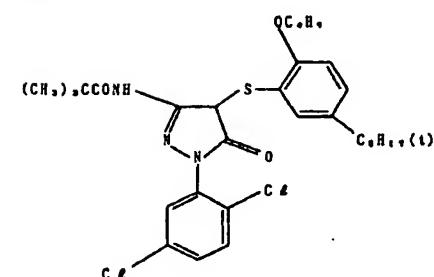


x / y = 7 / 3 (wt 比)

EX-7



EX-8



このようにして作製したカラー感光材料を 3.5
m / m 巾に裁断した後、屋外にて標準的な被写体
の撮影を行い、自動現像機により下記表-3 に示
す処理を行った。

表 3 - 処理工程 (温度 38 °C)

工程	処理時間	タンク容量	補充量*
発色現像	3 分 15 秒	1.0 ℥	表-1
漂白	6 分 30 秒	2.0 ℥	18 mL
定着	3 分 15 秒	1.0 ℥	33 mL
水洗①	1 分 30 秒	6 ℥	-
水洗②	1 分 30 秒	6 ℥	27 mL
安定	40 秒	6 ℥	33 mL

* : 感光材料 3.5 m / m 巾 1 m 長さ当たり

上記処理工程において、水洗①と②は、②から
①への向流水洗方式とした。次に、各処理液の組
成を記す。

〔発色現像液〕

	母液(g)	第1補充液(g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-	2.0	2.2
ジホスホン酸		
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	32.0
臭化カリウム	1.4	0.7
沃化カリウム	1.3mg	-
ヒドロキシアミン	2.4	2.6
4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて		
pH	10.00	10.05

<発色現像第2補充液>

ジエチレントリアミン五酢酸	0.5g
臭化カリウム	3.0g
沃化カリウム	6.0mg
亜硫酸ナトリウム	5.0g
水を加えて	1ℓ

pH

〔漂白液〕

	母液(g)	補充液(g)
エチレンジアミン四酢酸第2鉄アンモニウム塩	100	110
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10	11
アンモニア水	7mℓ	5mℓ
硝酸アンモニウム	10.0	12.0g
臭化アンモニウム	150	170
水を加えて	1ℓ	1ℓ

pH 6.0 5.8

〔定着液〕

	母液(g)	補充液(g)
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	1.0	1.2
亜硫酸ナトリウム	4.0	5.0
重亜硫酸ナトリウム	4.6	5.8
チオ硫酸アンモニウム水溶液(70%)	175mℓ	200mℓ
水を加えて		1ℓ
pH	6.6	6.6

〔安定液〕

	母液(g)	補充液(g)
ホルマリン(37%w/v)	2.0mℓ	3.0mℓ
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル(平均重合度10)	0.3	0.45
水を加えて		1ℓ

<水洗液>

	母液(g)	補充液(g)
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.5	0.5
水酸化ナトリウム		pH調整
pH	7.0	7.0

処理液の温度調節のための循環を10時間行い、14時間休止することをくり返し行い、JIS 135サイズに加工した撮影済感光材料2.2mを1単位とし、第1表の量を前記温度調節時間内に、ほぼ平均に分散して処理した。又、補充液等の添加は、これら1単位の処理終了毎に行った。

処理開始時および、各処理の終了時に、タンゲステン光源を用い、フィルターで色温度を4800Kに調整して、20CMSのウェッジ露光を与えた前記カラー感光材料を処理した後、濃度測定した結果を第2表に示した。

比較例(1)は、1日の処理量が充分にある場合に、良好な結果を得られ、補充液処方と補充量が適切であることを示している。比較例-(2)～(6)は、1日の処理量を1/6に減じてある。単に補充量を増加した比較例(2)～(4)では、3つの特性の全てにおいて変化が小さいというすぐれた結果は得られない。これに対し、本発明(5)では3つの特性全てにおいて変化が小さく、比較例に対して、秀れていることを示している。尚、本発明の(5)における第2補充液の補充量は、あらかじめ単位時間の処理量と現像浴中の亜硫酸ナトリウムとの関係を測定しておき、処理量の低減に伴う不足保恒剤を補償するように補充した。

第2表

No.	相対濃度						階調変化		
	B	C	R	B	G	R	B	C	R
1	+0.01	0	0	0	+0.01	0	+0.02	0	+0.01
2	+0.01	0	+0.01	-0.12	-0.10	-0.11	-0.03	-0.06	-0.07
3	+0.04	+0.02	+0.03	-0.03	-0.01	-0.02	+0.06	+0.02	0
4	+0.07	+0.04	+0.06	+0.07	+0.06	+0.04	+0.13	+0.08	+0.06
5	0	0	-0.01	0	+0.01	+0.01	+0.02	0	+0.01

第1表

比較例	No.	処理			補充 (ml/単位)
		第1補充液 数量(単位/日)	期間(日)	第2補充液 数量(単位/日)	
1	1	30	10	80	-
2	2	5	10	80	-
3	3	5	10	95	-
4	4	5	10	105	-
本発明	5	5	10	100	5

実施例3

実施例1の第2補充液の代りに、下記の補充液AおよびBを用いて、実施例1と同様に処理したところ、いずれの場合も第2補充液を用いない場合に比べて、実施例1と同様のすぐれた効果が得られた。

第2補充液A

1-ヒドロキシエチリデン1.	1.5 ml
1-ジホスホン酸(60%溶液)	
亜硫酸ナトリウム	9.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	30.0 g
塩化ナトリウム	1.0 g
水を加えて	1000 ml
KOHにて	pH 8.0

第2補充液B

亜硫酸ナトリウム	9.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	30.0 g
塩化ナトリウム	1.0 g
蛍光増白剤	3.0 g
臭化カリウム	0.2 g

イオン交換水*を加えて 1000ml
KOHにて pH 8.0
*、Ca⁺⁺・Mg⁺⁺が3ppm以下になるように
イオン交換処理をあらかじめ行った水

手続補正書

昭和年月日 61.12.12

特許庁長官 黒田明雄 殿



1.事件の表示 昭和61年特許願第237765号

2.発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

3.補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

4.代理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代)211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中村 稔



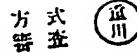
5.補正命令の日付 自 発

6.補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7.補正の内容



方 式 審査



手続補正書

62.10.27

昭和年月日

特許庁長官 小川邦夫 殿



1.事件の表示 昭和61年特許願第237765号

2.発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

3.補正をする者

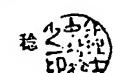
事件との関係 出願人

名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

4.代理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代)211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中村 稔



5.補正命令の日付 自 発

6.補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7.補正の内容



明細書第41頁3行目に次の文章を挿入する。
「エチレンジアミン四酢酸ジナトリウム 0.2 g
イオン交換水を加えて 1 l
KOHにて pH 8.0」